

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-151514  
(43)Date of publication of application : 05.06.2001

---

(51)Int.CI. C03B 8/04  
C03C 13/04  
// C03B 37/012  
C03B 37/014  
G02B 6/00

---

(21)Application number : 11-333928 (71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD  
(22)Date of filing : 25.11.1999 (72)Inventor : ABE ATSUSHI  
MANTOKU NOBUYASU  
MAKIKAWA SHINJI  
EJIMA MASAKI

---

**(54) METHOD OF MANUFACTURING ALUMINUM ADDITION GLASS PREFORM**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To transparently vitrify again a glass preform once devitrified and crystallized, which sometimes happens at the time of manufacturing the glass base material.

**SOLUTION:** An aluminum addition quartz based porous preform having 40-80 mm outside diameter is formed and next, dehydrated and sintered to make the glass preform, which is heated and drawn to have 3-20 mm outside diameter.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開登号

特開2001-151514

(P2001-151514A)

(43)公開日 平成13年6月5日(2001.6.5)

(51)Int.Cl <sup>7</sup>	識別記号	F I	マーク <sup>8</sup> (参考)
C03B 8/04		C03B 8/04	L 4G014
C03C 13/04		C03C 13/04	4G021
/ C03B 37/012		C03B 37/012	Z 4G062
37/014		37/014	Z
G02B 6/00	356	G02B 6/00	356A
		審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全4頁)	

(21)出願番号 特願平11-333928

(22)出願日 平成11年11月25日(1999.11.25)

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 阿部 康

群馬県安中市礦部2丁目13番1号 信越化

学工業株式会社精密機能材料研究所内

(72)発明者 萩原 伸庭

群馬県安中市礦部2丁目13番1号 信越化

学工業株式会社精密機能材料研究所内

(74)代理人 100062823

弁理士 山本 充一 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アルミニウム添加ガラス母材の製造方法

## (57)【要約】

【課題】 ガラス母材を製作する時点で、ガラスが失透または結晶化してしまうことがある。この一度失透、結晶化したガラス母材を再び透明ガラス化すること。

【解決手段】 外径40mm~80mmのアルミニウム添加石英系多孔質母材を作製し、次いでこれを脱水、焼結してガラス母材となし、該ガラス母材を外径3mm~20mmとなるように加熱、延伸する。

(2)

特開2001-151514

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】外径40mm～80mmのアルミニウム添加石英系多孔質母材を作製し、次いでこれを脱水、焼結してガラス母材となし、該ガラス母材を外径3mm～20mmとなるよう加熱、延伸することを特徴とするアルミニウム添加ガラス母材の製造方法。

【請求項2】添加されるアルミニウムの濃度が2.0重量%～8.0重量%であることを特徴とする請求項1記載のアルミニウム添加ガラス母材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はアルミニウム添加ガラス母材の製造工程で失透、結晶化してしまったガラス母材を透明ガラス化する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、希土類元素を添加して、この元素の発光を利用するファイバーレーザー、增幅器などにおいて、それに使用されるガラス母材の出発材料の石英系多孔質母材に高濃度のアルミニウムを共添加させる方法が行なわれている。その代表的なものとしてはエルビウム添加光ファイバーがある。近年のWDM化に伴ない広帯域化が行なわれているが、この広帯域化技術の一つに光ファイバー中にアルミニウムを高濃度、即ち、アルミニウムを微略2.0重量%～8.0重量%の範囲で含有させる方法が行なわれている。これは、エルビウムの添加だけではクラスターが生成されやすく、アルミニウムの共添加によりクラスターの生成が抑制されるのに加え、アルミニウムの添加によりエネルギーバンドがシユタルク分裂して広がるため高帯域化されるのである。しかし、ファイバー中にアルミニウムを高濃度で含有させると、ブリフォームの歩留まりが悪化するという問題点がある。歩留まりが悪化するのは、ガラス母材を製作する時点で、ガラスが失透または結晶化してしまうことによる。失透、結晶化したガラス母材は熱衝撃などにより割れ易くなったり、ひび割れが入るなどの原因となる。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし一度失透、結晶化したガラス母材であっても、これを再び透明ガラスとすることができるれば歩留まりを上げることは可能である。本発明の課題は上記の一度失透、結晶化したガラス母材を再び透明ガラス化することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、外径40mm～80mmのアルミニウム添加石英系多孔質母材を作製し、次いでこれを脱水、焼結してガラス母材となし、該ガラス母材を外径3mm～20mmとなるよう加熱、延伸することを特徴とするアルミニウム添加ガラス母材の製造方法である。

## 【0005】

【発明の実施の形態】本発明の方法において、多孔質ガ

ラス母材の製造方法は、公知のCVD法、VAD法などいずれであってもよい。例えば、VAD法によれば、回転しながら微動するターゲット棒の先端に、高温ガス中で $SiCl_4$ 、 $GeCl_4$ 、 $AlCl_3$ などの原料から合成されるガラス微粒子を吹き付け、多孔質ガラス母材を軸方向に製作する。この多孔質ガラス母材を製作する化学反応はCVD法における火炎加水分解反応と同様である。次いで、通常のまたは回分的に多孔質ガラス母材を電気炉などに挿入し、局部加熱しながら引き下げ、ガラス化した後、更に、ガラス旋盤で加熱しながら細径化される。本発明は、この多孔質ガラス母材の外径を40mm～80mmとし、次いで、これを電気炉などの加熱手段により脱水、焼結してガラス化するが、このガラス化された母材は、アルミニウムの含有濃度が高ければ高いほど、その後の冷却過程で失透あるいは結晶化し、前記のような諸々の問題を惹き起す。

【0006】一度失透あるいは結晶化した多孔質ガラス母材を再び透明化、ガラス化させる方法としては再度加熱することが考えられるが、この加熱の際、熱が中心部まで伝わらないと透明化、ガラス化させることが困難である。従って加熱の際、熱がガラス母材の中心部まで伝達可能な外径を有する多孔質ガラス母材であることが必須条件である。本発明者らはこれについて種々検討の結果、この多孔質ガラス母材の外径を40mm～80mmとすれば、この透明化、ガラス化が容易にできることを発見した。

【0007】上記外径40mm～80mmの範囲は次のガラス化工程で、外径80mmの多孔質ガラス母材の場合、外径30mm～35mmとなる。このガラス化の終了後、冷却されて失透したときに、再加熱してガラス化するのであるが、このときガラス化後の、外径が35mmを超えると熱が中心まで伝達されず、透明化が不十分となる。即ち、多孔質ガラス母材の径が80mmを超えると、失透しても透明化が不十分となる。また、多孔質ガラス母材の外径が40mm未満の場合には多孔質ガラス母材製作上効率的ではない。

【0008】また、上記のように加熱により透明化しても再度冷却過程で失透する可能性もあるので、後の延伸工程ではガラス母材の外径を3mm～20mmと限定した。このように20mm以下とすることにより冷却速度が大きくなり完全に透明化して、再度失透することがない。また、3mm以上とした理由は火炎で加熱、延伸が可能な下限の外径であるからである。

【0009】なお、ガラス化工程の一例を述べると、ガラス化は図1に示す電気炉1において、脱水、酸素処理、ガラス化の順で行われ、ガラス母材3を電気炉上部からヒーター2に囲まれたヒートゾーンに引き下げながら、下記に示すガス組成の雰囲気、温度の条件で行われる。処理ガスはガス導入口4から供給され、ガス排出口5から排出される。なお酸素処理工程は省略することも可能である。

(3)

特開2001-151514

4

3

1. 脱水:  $\text{He}/\text{C}_2\text{H}_2 = 10/1$  の雰囲気で約500°Cで行う。

2. 酸素処理:  $\text{He}/\text{O}_2 = 3/1$  の雰囲気で約500°Cで行う

3. ガラス化:  $\text{He}$  100%の雰囲気で約1500°Cで行う。

【0010】本発明の請求項2において、添加されるアルミニウム濃度を2.0重量%～8.0重量%としたのは、前記のようにこの範囲のアルミニウム添加濃度が広帯域化に必要だからである。添加濃度が2.0重量%未満では、広帯域化ができず、アルミニウムを高濃度で添加する場合の弊害は発生せず、従って、本発明を適用する必要がなく、また8.0重量%を超えてドープしても広帯域化の効果が変わらないからである。

【0011】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

（石英系多孔質母材の製造例）VAD法により、合成反応バーナーに酸素ガス9.0リットル/分、水素ガス6.0リットル/分を供給して形成した火炎中に、四塩化けい素（純度99.99%）0.185リットル/分、四塩化ゲルマニウム0.125リットル/分の速度で供給し、これに120°Cで蒸発させた塩化アルミニウムを同伴させて、ガラス微粒子を生成させ、回転する出発材の先端にガラス微粒子を堆積させながら、軸方向に成長させ、外径90mmと60mmの二種類の石英系多孔質母材を作製した。それぞれの多孔質母材の組成は同一であり、アルミニウム添加量は約4重量%であった。次に石英系多孔質母材を電気炉で加熱処理し、密度を $0.6g/cm^3$ に調整した。統いて、それぞれにエルビウム400ppmを添加するため、塩化エルビウムをエタノールに溶解し、塩化エルビウムのアルコール溶液とし、これに多孔質母材を3時間浸漬させ、引き上げてこれを乾燥し電気炉でガラス化した。

【0012】（実施例1）外径60mmの多孔質母材を前記段落【0009】記載の方法でガラス化した。これは、炉内で一度透明ガラス化したが、炉内から取り出した時点では白色に失透していた。次に、これをガラス旋盤で酸素炎で加熱し再度透明化させた。これを外径25mmのまま放冷したところ、冷却中に再度失透してしまった。

\*用いて酸素炎で加熱し再度透明化させながら、外径15mmに延伸したところ、再度失透することはなかった。

【0013】（比較例1）外径60mmの多孔質母材をガラス化したものは、炉内で一度透明ガラス化（外径25mm）したもの、炉内より取り出した時点では白色に失透していた。つぎに、これをガラス旋盤で酸素炎で加熱し再度透明化させた。これを外径25mmのまま放冷したところ、冷却中に再度失透してしまった。

【0014】（比較例2）外径90mmの多孔質母材をガラス化したものは、炉内で一度透明ガラス化（外径35mm）したもの、炉内より取り出した時点では白色に失透していた。つぎに、これをガラス旋盤で酸素炎で加熱したが、透明ガラス化することができなかった。従って、加熱、延伸もできなかった。

【0015】（比較例3）多孔質母材を外径40mm以下で作製しようと試みたが、本発明（外径60mm）と同重量堆積させようとすると、2倍の時間がかかるてしまい、非常に堆積効率が悪いことがわかった。

【0016】

20【発明の効果】多孔質ガラス母材中にアルミニウムを高濃度で含有させると、これをガラス化した後、冷却過程で失透、結晶化してしまう。失透、結晶化したガラス母材は熱衝撃などにより割れ易くなったり、ひび割れが入るなどの原因となり、ガラス母材の歩留まりが悪化するが、本発明の製造方法によれば、一度失透、結晶化したガラス母材を再び透明ガラス化することができる。

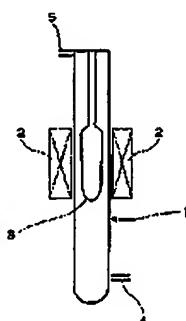
【図面の簡単な説明】

【図1】一般に行われているガラス化工程の一例を説明する略図である。

30【符号の説明】

1. 電気炉、
2. ヒーター、
3. 母材、
4. ガス導入口、
5. ガス排出口、

【図1】



(4)

特開2001-151514

フロントページの続き

(72)発明者 牧川 新二  
群馬県安中市磧部2丁目13番1号 信越化  
学工業株式会社精密機能材料研究所内  
(72)発明者 江島 正毅  
群馬県安中市磧部2丁目13番1号 信越化  
学工業株式会社精密機能材料研究所内

F ターム(参考) 4C014 AH12  
4C021 BA09  
4C062 AA07 BB02 CC07 DA08 DB03  
DC01 DD01 DE01 DF01 EA01  
EA10 EB01 EC01 ED01 EE01  
EF01 EG01 FA01 FA10 FB01  
FC01 FD01 FE01 FF01 FG01  
FH01 FJ01 FK01 FL01 GA01  
GA10 GB01 GC01 GD01 GE01  
HH01 HH03 HH05 HH07 HH09  
HH11 HH13 HH15 HH17 HH20  
JJ01 JJ03 JJ05 JJ07 JJ10  
KK01 KK03 KK05 KK07 KK10  
NN04 NN01